

## COMPOSITION FOR PROCESSING

Patent Number: JP1311008  
Publication date: 1989-12-15  
Inventor(s): ONO HARUHEI; others: 02  
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC; others: 01  
Requested Patent:  JP1311008  
Application Number: JP19880139197 19880606  
Priority Number(s):  
IPC Classification: A01N61/00 ; A61L2/16  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a composition for antimicrobial and antifungal processing, containing zeolite holding antimicrobial metallic ions and capable of maintaining high antimicrobial and antifungal properties of processed materials, such as paper, heat-sensitive recording sheets, carpets or mats, for a long period.

**CONSTITUTION:** A composition for processing, containing preferably 0.01-30wt. % zeolite holding antimicrobial metallic ions, especially silver, copper, and/or zinc ions, preferably the above-mentioned zeolite in which part or all of ions capable of exchange thereof with ammonium ions and antimicrobial metallic ions, especially containing 0.5-15wt. % ammonium ions as an essential ingredient and further preferably a resin, such as an acrylic resin, vinylidene chloride resin-based resin and/or vinyl chloride-based resin, having the afore-mentioned effects and especially capable of reducing fading properties of processed materials with time to low values and providing high durability in the case of the zeolite containing the ammonium ions.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

⑯日本国特許庁 (JP)

⑮特許出願公開

⑯公開特許公報 (A)

平1-311008

⑯Int. Cl.

A 01 N 61/00  
A 61 L 2/16

識別記号

序内整理番号

B-7057-4H  
Z-7305-4C

⑯公開 平成1年(1989)12月15日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全26頁)

⑯発明の名称 加工用組成物

⑯特 願 昭63-139197

⑯出 願 昭63(1988)6月6日

⑯発明者	小野 晴平	京都府長岡京市高台3丁目3番11号
⑯発明者	内田 真志	愛知県名古屋市名東区牧の原2丁目901
⑯発明者	栗原 靖夫	愛知県名古屋市瑞穂区豊岡通3-35
⑯出願人	大日本インキ化学工業 株式会社	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
⑯出願人	株式会社シナネンニュ ーセラミック	東京都港区海岸1丁目4番22号
⑯代理人	弁理士 佐竹 弘	

## 明細書

## 1. 発明の名称

加工用組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトを含有して成る抗菌性並びに防黴性加工用組成物。
2. 抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトがゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部又は全部をアンモニウムイオン及び抗菌性金属イオンで置換して成るものである請求項1記載の加工用組成物。
3. 抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトがアンモニウムイオンを0.5~15重量%含有するものである請求項2記載の加工用組成物。
4. 抗菌性金属イオンが銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれた一種又は二種以上の金属イオンである請求項1又は2記載の加工用組成物。
5. 抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトの含有率が0.01~30重量%である請求項1又は2記載の加工用組成物。

6. アクリル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ブタジエン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、繊維素系樹脂、蛋白系樹脂から選ばれる一種又は二種以上の樹脂を含有する請求項1又は2記載の加工用組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトを分散させてなる抗菌性ならびに防黴性を持つ加工用組成物、例えば、紙、感熱記録シート、カーペット、マット、織縫布、不織布、天然皮革、合成皮革、水性塗料等に用いられる加工用組成物に関するものである。

## (従来の技術)

周知の様に各種加工用組成物中には種々の添加剤等が含まれており、細菌や黴等の微生物により侵されやすい欠点がある。例えば、各種の紙の製造に使用される製紙用パルプはセルロース繊維より構成され、製造に使用される添加剤、即ち染料、

顔料、サイジング剤は有機物質及び無機物質であり両者共に細菌や黴に犯されやすい欠点がある。又製造された紙の二次加工即ちコーティング、含浸加工に使用されるコーティング加工組成物、含浸加工組成物は、各種天然・合成樹脂、顔料、染料、界面活性剤、親水性溶剤、増粘剤、その他添加剤より成り、いずれも細菌や黴に犯されやすい欠点がある。これらによって構成される紙も細菌や黴によって犯され、紙の劣化や品質低下並びに黴が繁殖する問題があった。

また、感熱記録シートに用いる感熱発色性塗料中には、顔色剤と呼ばれる酸性物質、増感剤、安定剤、その他の添加剤が含まれている。またシート基材である紙、合成紙、合成樹脂フィルム、不織布などにもサイジング剤、界面活性剤、樹脂加工剤、油剤等が付着している。これらの添加剤はいずれも細菌や真菌等の微生物により犯されやすい欠点がある。

カーペットパッキング用組成物としては、ゴムラテックスやウレタンまたはアクリル系水性エマ

等の微生物の攻撃を受け易く、加工品の使用後に臭気や黴を発生する欠点がある。

不織布製造時のウェブの接着に使用する樹脂加工液組成物や不織布の難燃性、強度などの機能付与のための樹脂加工に供する加工用組成物の中には、アクリル酸エステル共重合エマルジョンやステレン-ブタジエン共重合ラテックスなどのエマルジョンをはじめとして、界面活性剤、セルロース系糊剤、疎水性有機溶剤、顔料、その他の添加剤が含まれている。また、樹脂加工の対象となる繊維や不織布などにも、界面活性剤、絹糸糊剤、油剤等が付着している。これらの添加剤はいずれも細菌や真菌等の微生物により侵されやすい欠点がある。

特に不織布の樹脂加工物は衣料用、寝装用等、人体と直接接触する可能性のあるもの、食品に接觸するもの、空気や液体のフィルターなど広範囲に使用されるため、低毒性については十分な配慮が必要となる。また繰り返して洗濯などをされることも多く、耐久性も重要な点である。

ルジョン樹脂に発泡剤、発泡助剤、架橋剤、老化防止剤、増粘剤、泡安定剤、分散剤、ゲル化剤、充填剤等の各種添加剤を適宜組み合わせこれらを混合したパッキング剤が用いられていた。近年、生活様式の変化とニーズの多様化に伴い玄関マット、キッチンマット、風呂場マット、センターラグ、ホットカーペット等にパッキング剤が広く使われるようになったが、キッチン、風呂場等の水と接触する場所や、それ以外の場所でも長期間敷き続けるとパッキング面や床面に黴が発生しやすい問題があった。また、各種の添加剤を含むパッキング剤は、細菌又は黴が繁殖しやすく貯蔵中の腐敗の問題があった。

衣料や靴に供せられる繊維の接着加工用水性樹脂はアクリル酸エステル共重合エマルジョン、ゴムラテックス、ウレタンエマルジョン、EVA の他に界面活性剤、セルロース系糊剤、顔料、その他添加剤を含んでいる。また加工の対象となる繊物などにも界面活性剤、絹糸糊剤、油剤等が付着している。これらの添加剤は何れも細菌や真菌

天然皮革は耐摩耗性、引張り強さなど機械的特性に優れていること、吸湿性、透湿性、保温機能があり、柔軟性、風合に優れていることから靴、衣料、袋物等の服飾材料に愛用されている。しかし着用中の汗、含有する水分、本来含有しているタンパク質や油脂あるいは鞣し、加脂及び染色工程で付着又は含浸される界面活性剤、油剤、樹脂等によって細菌、黴類が繁殖し易く、保存性及び美観の低下、悪臭の発生という問題がある。

周知のように天然皮革仕上げ用組成物の中には、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、蛋白系樹脂、界面活性剤、染料、顔料、ワックス、油脂等その他の添加剤が含まれている。天然皮革は主にコラーゲン蛋白からなり、常時約30%の水分を含んでいるため細菌や真菌等の微生物により侵され易い欠点がある。特に衣料、手袋、靴、鞄等は着用中の汗及び皮革中の油脂等が混在し、温度条件によっては細菌が繁殖し易く、黴が生え易い。

ウレタンレザーは耐屈曲性、耐摩耗性、引張強さなど機械的特性に優れ、柔軟性に富み、寒暖におけるモジュラスの変化も少ない事により、皮革代替材料として靴、衣料、雑貨、家具用シート等に用いられている。周知の様にウレタンレザー組成物には界面活性剤、疎水性有機溶剤、顔料、その為の添加剤が含まれている。これらはいずれも細菌や真菌等の微生物により侵されやすい欠点がある。

水性塗料には、エマルジョン型並びに水溶性樹脂型塗料がある。塗料組成物を構成するものとして各種樹脂（代表的な樹脂としてアクリル系、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル系、ウレタン系などがある。）をはじめとして、界面活性剤、親水性溶剤、顔料、消泡剤、その他の添加剤が含まれる。これらの添加剤はいずれも細菌や黴等の微生物に犯されやすい欠点がある。特に水性系塗料の場合には製造工程から混入したり、保存中に繁殖する細菌や黴によって腐敗したり、塗装後の塗装表面で黴が繁殖する問題があった。

本発明者らは、各種の加工用組成物の抗菌、防黴剤について鋭意検討を行った結果、抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトを添加した加工用組成物及びその加工物は、真菌のみならず、一般的の細菌に対しても抗菌力が高く、かつ長期間にわたって抗菌力が持続されること、なかでも抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトとしてゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部又は全部をアンモニウムイオン及び抗菌性金属イオンで置換してなるものを用いると経時的変色の少ない加工用組成物が得られ、特に好ましいことを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、抗菌性金属イオンを保持しているゼオライト（以下、抗菌性ゼオライトと称す。）、好ましくはゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部又は全部をアンモニウムイオン及び抗菌性金属イオンで置換された抗菌性ゼオライトを含有して成る抗菌性並びに防黴性加工用組成物を提供するものである。

本発明において「ゼオライト」としては、天然

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

これらの欠点を克服するために、各種の抗菌、防黴剤を紙、感熱記録シート、カーペット、マット、織編布、不織布、天然皮革、合成皮革、水性塗料等の製造時や加工用組成物に添加してきた。即ち、有機塩素系、有機硫黄系化合物が用いられてきたが、抗菌性、防黴性、低毒性は必ずしも満足されているとはいえない。

感熱記録シートの様に食品包装に貼り付けられるPOSラベル等に用いる場合、また衣料、靴、鞄手袋等、人体と直接に接触する可能性がある布、皮革等に用いる場合には、低毒性については十分な配慮が必要となるし、着用中の汗、湿気等による黴の発生、これに伴う悪臭の問題や耐久性についても解決されなければならない。

更にパッキング、マット材等は洗濯、天日乾燥等を行うものであり、この繰り返しに対する耐久性も重要である。

#### 〔課題を解決する為の手段〕

この様な細菌や真菌等の発生を防止するため

ゼオライト及び合成ゼオライトのいずれも用いることができる。ゼオライトは、一般に三次元骨格構造を有するアルミノシリケートであり、一般式として  $XM_{n+1}O \cdot Al_2O_3 \cdot YSiO_4 \cdot ZH_2O$  で表示される。ここでMはイオン交換可能なイオンを表わし通常は1又は2価の金属のイオンである。nは（金属）イオンの原子価である。XおよびYはそれぞれの金属酸化物、シリカ係数、Zは結晶水の数を表示している。ゼオライトの具体例としては例えばA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、T-型ゼオライト、高シリカゼオライト、ソーダライト、モルデナイト、アナルサイム、クリノープチロライト、チャバサイト、エリオナイト等を挙げることができる。ただしこれらに限定されるものではない。これら例示ゼオライトのイオン交換容量は、A-型ゼオライト7.5meq/g、X-型ゼオライト6.4meq/g、Y-型ゼオライト5.5meq/g、T-型ゼオライト3.4meq/g、ソーダライト11.5meq/g、モルデナイト2.6meq/g、アナルサイム5meq/g、クリノープチロライト2.6meq/g、チ

ヤバサイト5meq/g、エリオナイト3.8meq/gであり、いずれも抗菌性金属イオンでイオン交換するに充分の容量を有している。

本発明で用いる抗菌性ゼオライトは、上記ゼオライト中のイオン交換可能なイオン、例えばナトリウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、鉄イオン等のその一部又は全部を抗菌性金属イオン、好ましくはアンモニウムイオン及び抗菌性金属イオンで置換したものである。抗菌性金属イオンの例としては、銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム又はクリウムのイオン、好ましくは銀、銅又は亜鉛のイオンを挙げることができる。

抗菌性の点から、上記抗菌性金属イオンは、ゼオライト中に0.1~15%含有されていることが適当である。銀イオン0.1~15%及び銅イオン又は亜鉛イオンを0.1~8%含有する抗菌性ゼオライトがより好ましい。一方アンモニウムイオンは、ゼオライト中に20%まで含有させることができるが、ゼオライト中のアンモニウムイオンの含有量

硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等、銀イオンは、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジアンミン銀硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩等、銅イオンは硝酸銅(II)、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム、硫酸銅等、亜鉛イオンは硝酸亜鉛(II)、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等、水銀イオンは、過塩素酸水銀、硝酸水銀、酢酸水銀等、錫イオンは、硫酸錫等、鉛イオンは、硫酸鉛、硝酸鉛等、ビスマスイオンは、塩化ビスマス、ヨウ化ビスマス等、カドミウムイオンは、過塩素酸カドミウム、硫酸カドミウム、硝酸カドミウム、酢酸カドミウム等、クロムイオンは、過塩素酸クロム、硫酸クロム、硫酸アンモニウムクロム、硝酸クロム等、タリウムイオンは、過塩素酸タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、酢酸タリウム等を用いることができる。

ゼオライト中のアンモニウムイオン等の含有量は前記混合水溶液中の各イオン(塩)濃度を調節

は0.5~5%と、好ましくは0.5~2%とすることが、該ゼオライトの変色を有効に防止するという観点から適当である。尚、本明細書において、%とは110℃乾燥基準の重量%をいう。

以下本発明で用いる抗菌性ゼオライトの製造方法について説明する。例えば本発明で用いる抗菌性ゼオライトは、予め調製した銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等の抗菌性金属イオン、好ましくは更にアンモニウムイオンを含有する混合水溶液にゼオライトを接触させて、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンと上記イオンとを置換させる。接触は、10~70℃、好ましくは40~60℃で3~24時間、好ましくは10~24時間バッチ式又は連続式(例えばカラム法)によって行うことができる。尚上記混合水溶液のpHは3~10、好ましくは5~7に調整することが適当である。該調整により、銀の酸化物等のゼオライト表面又は細孔内への析出を防止できるので好ましい。又、混合水溶液中の各イオンは、通常いずれも塩として供給される。例えばアンモニウムイオンは、硝酸アンモニウム、

することによって、適宜制御することができる。例えば抗菌性ゼオライトがアンモニウムイオン及び銀イオンを含有する場合、前記混合水溶液中のアンモニウムイオン濃度を0.2M/l~2.5M/l、銀イオン濃度を0.002M/l~0.15M/lとすることによって、適宜、アンモニウムイオン含有量0.5~5%、銀イオン含有量0.1~5%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。又、抗菌性ゼオライトがさらに銅イオン、亜鉛イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銅イオン濃度は0.1M/l~0.85M/l、亜鉛イオン濃度は0.15M/l~1.2M/lとすることによって、適宜銅イオン含有量0.1~8%、亜鉛イオン含有量0.1~8%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。

本発明においては、前記の如き混合水溶液以外に各イオンを単独で含有する水溶液を用い、各水溶液とゼオライトとを逐次接触させることによって、イオン交換することもできる。各水溶液中の各イオンの濃度は、前記混合水溶液中の各イオン濃度に準じて定めることができる。

イオン交換が終了したゼオライトは、充分に水洗した後、乾燥する。乾燥は、常圧で105℃～115℃、又は減圧(1～30torr)下70℃～90℃で行なうことが好ましい。

尚、鉛、ピスマスなど適当な水溶性塩類のないイオンや有機イオンのイオン交換は、アルコールやアセトンなどの有機溶媒溶液を用いて難溶性の塩基性塩が折出しないように反応させることができる。

本発明の加工用組成物としては、紙、繊維、皮革、水性塗料の製造や加工に供する組成物やこれらの後加工用組成物が挙げられる。たとえば、紙用ではコーティング液組成物、含浸液組成物、感熱発色性塗料、カーペット用ではバッキング組成物、繊維用としては繊維接着用組成物、不織布用樹脂加工液組成物、天然皮革用としては、抗菌性皮革処理組成物、仕上げ用組成物、合成皮革用としては、ウレタン樹脂塗料組成物、塗料用としては水性塗料組成物等が挙げられる。

紙用のコーティング液組成物および含浸液組成

イオの添加量が0.01%未満では抗菌性及び防黴効果が低下する。添加量が30%を越えても抗菌性及び防黴効果は変わらない。抗菌性ゼオライトは固体粒子をそのまま添加しても、抗菌性ゼオライトの製造の際の乾燥工程前のウェットケーキであっても、又、予め分散剤と共に練肉した抗菌性ゼオライトベーストを添加してもよい。

コーティング用組成物はコーティング紙を製造する時に用いられる。コーティング紙とは、コーティング組成物をナイフコーティング、ロールコーティング、リバースコーティング、エアーナイフコーティング等を使用し、紙の上に均一に塗布した紙をいう。

コーティング紙としては、例えば印刷用紙、包装紙、筆記用紙、装飾用紙、雑種紙等がある。

含浸用組成物は、含浸紙を製造する時に用いられ、含浸紙は含浸加工機を用いて製造され、包装紙、装飾用紙等に使用される。

感熱発色性組成物としては、発色性ラクトン化合物、酸性物質、接着剤、および抗菌性ゼオライト、好ましくはゼオライト中のイオン交換可能な

物としては、例えば樹脂、体质顔料、着色剤、分散剤、抗菌性ゼオライトおよび水よりなるものが挙げられる。

ここで用いる樹脂としては、アクリル酸エステル系エマルジョン、ステレン-ブタジエン系ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン系ラテックス、酢酸ビニル系エマルジョン、繊維素系樹脂等が用いられ、その添加量は通常樹脂固形分として組成物中に2.5～15%である。

体质顔料としてはクレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウム等の公知のものが使用でき、通常その添加量は組成物中に5～30%である。

着色剤としては、染料、酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料、および有機顔料がある。添加量は目的とする紙の色相、濃度によって異なるが通常5%以下である。

分散剤としては、ノニオン系およびアニオン系分散剤が使用可能である。

抗菌性ゼオライトの添加量は組成物中に0.01～50%、好ましくは0.02～20%である。抗菌性ゼオラ

イオの一部又は全部をアンモニウムイオン及び抗菌性金属イオンで置換した抗菌性ゼオライトを含有して成るものが挙げられる。

上記発色性ラクトン化合物としては、例えば下記のもの等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

3, 3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3, 3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン=CVL)、3, 3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル) - 6-アミノフタリド、3, 3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ニトロフタリド、3, 3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3, 3-ビス3-ジメチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-

アニリノフルオラン、3-(N-エチル- $\rho$ -トルイジノ)-7-(N-メチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル- $\rho$ -トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イソアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N,N-ジエチルアミノ-7- $\alpha$ -クロロアニリノフルオラン等のフルオランフタリド類、ローダミンBラクタムの如きラクタム類、3-メチルスピロジナフトビラン、3-エチルスピロジナフトビラン、3-ベンジルスピロナフトビラン等のスピロビラン類などが挙げられる。もちろん、これらの化合物は無色ないし淡色で酸性物質と反応して発色するものでなければならない。また、酸性物質とは、常温で固体であり、60~180℃位に加熱されたとき溶融液化して前記発色性ラクトン化合物のラクトン環を開環し、発色させるものであればよく、いずれも増感剤の存在下で良好に機能する。例えば、下記のもの等が挙げら

れが、これらに限定されるものではない。4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- $\beta$ -ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンジフェノール(別名ビスフェノールA)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-エチレンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6- $\beta$ -ブチル-3-メチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-カーヘプタン、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-イソプロピルフェノール)、4,4'-スルホニルジフェノール、サリチル酸アニリド、ノボラック型フェノール樹脂、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等が挙げられる。

これらの酸性物質は発色性ラクトン化合物 100重

量部(以下、単に部と略す)に対して通常10~1,000部、好ましくは100~500部使用する。なお、増感剤としては、カルボン酸エステル系、リン酸エステル系、エーテル系、酸アミド系、あるいは炭化水素系等いずれを用いてもよく、特に限定されるものではない。

増感剤は、酸性物質100部に対して通常1~1,000部、好ましくは30~100部使用する。

発色性ラクトン化合物、酸性物質及び増感剤は、いずれも微粒子、好ましくは粒子径数ミクロン以下の微粒子の形で使用する。

本発明の感熱発色性組成物としては、水性及び油性いずれも使用でき、特に限定されるものではない。水性接着剤としては、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類、スチレン-マレイン酸共重合体などが挙げられる。一方、油性接着剤としては、石油樹脂、ポリウレタン、塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリ

アミドなどが挙げられるが特に限定されない。そのほか、上記組成物中には性能向上のため必要に応じてベンゾフェノン系、トリアゾール系等の紫外線吸収剤、炭酸カルシウム等の充填剤、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等の滑剤、耐水化剤、その他の種々の薬剤を添加することができる。更にまた上記組成物中には種々の薬剤を水あるいは溶剤に分散させるための各種分散剤を添加することができる。

感熱発色性組成物中の抗菌性ゼオライト添加量は、0.01~50重量%、好ましくは0.02~20重量%である。抗菌性ゼオライトの添加量が0.01重量%未満では抗菌及び防黴作用が低下する。一方、添加量が50重量%を越えても抗菌及び防黴効果は変わらない。

シート基材としては、紙が一般的であるが、そのほか合成紙、合成樹脂フィルム、不織布シート等も適宜使用することができる。

本発明の感熱記録シートは、従来からの感熱記録シートすべての用途に適用することができる。と

りわけ、効力を発揮する用途としては、抗菌、防黴性等が厳しく要求される分野、例えば、食品包装に貼りつけるP.O.Sラベル等のラベル類、あるいは、医療診断に用いる感像プリンター用フィルムなどが挙げられる。

カーペット用パッキング組成物としては、例えば樹脂、充填剤、整泡剤、起泡剤、増粘剤、抗菌性ゼオライトおよび水よりなるものが挙げられる。ここで使用される樹脂としては、例えばカルボキシル基含有重合性单量体0.1~40%及び/又は架橋性官能基含有重合性单量体0.1~10%とその他の重合性单量体99.9~50%、好ましくはカルボキシル基含有重合性单量体0.5~20%及び/又は架橋性官能基含有重合性单量体0.2~5%とその他の重合性单量体99.8~75%とからなる樹脂があげられる。

共重合体のなかにカルボキシル基含有单量体を共重合することは、重合体の機械的安定性を高めると共に架橋性官能基含有重合性单量体との分子内架橋を促進するため、耐水性が向上する。しかし、カルボキシル基含有重合性单量体の含有量が、40%を越えると樹脂の親水性が増加し、耐水性が低下する。カルボキシル基含有单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル安息香酸が挙げられるが、

中でもアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸が好ましい。

架橋性官能基含有重合性单量体を共重合することは、カルボキシル基含有重合性单量体と、あるいは、それ自身で分子内架橋をし、架橋密度を高めることにより耐水性を向上することができる。しかし、架橋性官能基含有重合性单量体の含有量が10%を越えると、重合中に架橋反応が進行してゲル化物が生じ、正常な水性エマルジョンを得ることができない。架橋性官能基含有重合性单量体としては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、無水マレイン酸、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチルが挙げられる。その他の重合性单量体としては、(メタ)アクリル酸アルキル(C:1-12)、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、ビニルトルエン、ブタジエン等がある。

パッキング組成物中にしめる樹脂の割合は通常5~55%、好ましくは30~55%である。

充填剤としては一般に使用される炭酸カルシウム、クレー、タルク、カオリン、ゼオライト等の体质顎料、酸化ケイ素、アルミナシリケート、酸化チタン等が用いられ、その添加量は上記組成物に対し、通常5~40%、好ましくは6~25%である。整泡剤としてはステアリン酸又はオレイン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩の如き炭素数16~20の飽和もしくは不飽和の脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩が用いられる。

起泡剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、高級アルコールの硫酸エステルソーダ塩等のアニオン活性剤が用いられる。

増粘剤としては、ポリアクリル酸のアンモニウム塩、ヒドロキシエチルセルロースの如き纖維素化合物等を用いる。添加量は通常1%以下であるが、樹脂、充填剤の添加量により異なるものである。

パッキング組成物中の抗菌性ゼオライトの添加量は、0.01～50%、好ましくは0.02～20%である。抗菌性ゼオライトの添加量が0.01%未満では抗菌および防黴性能が低下する。一方添加量が30%を越えても抗菌および防黴効果は変わらない。同時に、パッキング組成物の加工物への塗布は抗菌性金属イオンの量として $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $1\text{g}/\text{m}^2$ となるようになると好ましい。

パッキング組成物中への抗菌性ゼオライトの添加方法及び添加順序は、特に限定するものではなく、共重合体の中に添加しても、パッキング組成物の中に添加してもよい。また抗菌性ゼオライトの形態は、パウダーであっても、予めパウダーを活性剤とともに練肉した水性ペーストであっても、また乾燥工程前のゼオライトのウエントケーキであっても良く、パッキング剤の中で均一に分散すれば問題はない。

このようにして得られる抗菌性ゼオライト含有パッキング組成物は、抗菌および防黴性能を持つこと以外に、諸性能向上を目的とするアクリル系、

ここでいう樹脂としては、例えば架橋性重合性单量体 0.1~20 重量%、その他重合性单量体 99.9~80 重量%、好ましくは架橋性重合性单量体 1~15 重量% 及びその他重合性单量体 99~85 重量% からなる共重合体を含有する水性樹脂組成物があげられる。

架橋性重合性单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチル(ジエチル)アミノエチルエステル等があげられる。

カルボキシル基含有単量体は樹脂組成物の機械的安定性に寄与し、好ましくは 0.5~10 重量 %、また他の架橋性重合性単量体は、カルボキシル基含有単量体もしくはそれ自身で分子内架橋し架橋密度を高めることにより、耐水性や接着性を向上で  
きるため好ましくは 0.5~5 重量 % 使用する。

ウレタン系、ゴム系等の周知の樹脂エマルジョン、ラテックス、水溶性樹脂、アンモニア、各種アミン類のごとき中和剤の他、柔軟剤、滑剤、増粘剤、界面活性剤、粘性調整剤、体质顔料、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネートなどの架橋剤を適宜使用することができる。

パッキング組成物は、フォームパッキング用組成物として使用するのに特に適しており、発泡は従来から用いられている連続発泡機あるいはバッチ式発泡機を用いて機械的にペースト状発泡物を形成し、これをカーペットなどの基材の裏面に塗布し、乾燥、硬化してフォームパッキングとする。また発泡物の塗布はドクターナイフ、ロールコーラーなどのコーティングマシーン、あるいは、手塗りでも可能である。

繊維接着用組成物としては、樹脂、抗菌性ゼオライトおよび水よりなるものが挙げられ、繊維の織編布同志の接着や機場布とポリスチレン、ポリプロピレン等の樹脂フィルムやシート等の成形物、紙、木材等の接着用組成物をいう。

その他重合性单量体としては、(メタ)アクリル酸アルキル(C1~12)、アクリロニトリル、ステレン、酢酸ビニル、ブタジエン等がある。

樹脂接着用組成物中に含有される樹脂の量は、樹脂固形分として5~60%、好ましくは10~55%である。柔軟な風合とするためには10~30%、成型加工等で硬くするために30~55%である。また樹脂の形態はエマルジョン樹脂であっても水溶性樹脂であってよい。

樹脂組成物中の抗菌性ゼオライト添加量は、0.01～30%、好ましくは0.1～10%である。抗菌性ゼオライトの添加量が0.01%未満では抗菌作用が低下し、30%以上でも抗菌効果は変わらない。同時に、樹脂加工品への抗菌性金属イオンの量として、1mg/m<sup>2</sup>～1g/m<sup>2</sup>となるようにすると好ましい。樹脂組成物中への抗菌性ゼオライトの添加方法及び添加順序は、予めパウダーを活性剤と共に練肉し均一に分散させて用いる。

このようにして得られた抗菌性ゼオライト含有樹脂組成物は加熱時に水溶性熱塑性樹脂

潤剤、乾燥防止剤、柔軟剤、粘性調整剤、起泡剤、整泡剤、消泡剤、蛍光増白剤、顔料、水性カラーベースト、メラミン樹脂などの架橋剤、EVA、ゴム系ラテックス、ウレタンエマルジョン、また防腐剤としてTBCやカルベンダジンの併用が可能である。

不織布用樹脂加工液組成物とは、繊維より形成されたウェブをコーティング、スプレーあるいは含浸法により処理し、ウェブ中の繊維を接着させて布状構造物を製造するための加工液組成物、あるいは公知の方法で製造された不織布の樹脂加工に用いる加工液組成物をいう。

不織布用樹脂加工液組成物は樹脂および水を主成分とし、加工目的により染料、顔料等の着色剤、有機溶剤、架橋剤等の助剤を含有している。

樹脂の形態はエマルジョンであっても樹脂の水溶液であってもさしつかえない。一般に使用される樹脂としてはアクリル酸エステル共重合エマルジョン、ブタジエン系共重合ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス、塩化ビニル又は塩化ビニリデン

樹脂加工液中の樹脂量が増加するに従い不織布の表面に出る抗菌性ゼオライトの数が少なくなり、一定量の抗菌性ゼオライトを添加したときの抗菌性及び防黴性が低下する。一方、1%を下回ると抗菌性ゼオライトを不織布に固着する機能が失われ、洗濯や摩擦に対する耐久性が失われる。

樹脂加工液組成物中の抗菌性ゼオライト添加量は0.01～50重量%、好ましくは0.02～20重量%である。抗菌性ゼオライトの添加量が0.01重量%未満では抗菌及び防黴作用が低下する。一方添加量が50重量%を越えても抗菌及び防黴効果は変わらない。同時に、樹脂加工液組成物の不織布への樹脂加工は抗菌性金属イオン量として0.1mg/m<sup>2</sup>～1.0g/m<sup>2</sup>となる様にするのが好ましい。すなわち抗菌性ゼオライトの樹脂加工液組成物への添加量が少ない場合には対象物への樹脂加工液の付着量を上げる必要がある。又既存のTBCやカルベンダジンなどの殺菌剤との併用も可能である。

樹脂加工液中への抗菌性ゼオライトの添加方法及び添加順序は、特に限定するものではなく、樹脂

系ラテックス、ウレタン樹脂エマルジョンなどのエマルジョン樹脂であって、それぞれ単独又は混合して使用する。更に詳細に云えば、それらの樹脂エマルジョンに使用する重合性单量体は、アクリル酸アルキル(C1～C18)やメタアクリル酸アルキル(C1～C18)、アクリロニトリル、ステレン、酢酸ビニル、ビニルトルエン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデンの単独重合体や共重合体、更にこれらの重合性单量体とアクリル酸、メタクリル酸、イクコン酸、スマール酸、マレイン酸、ビニル安息香酸などのカルボキシル基含有重合性单量体、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、無水マレイン酸、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、N,N-ジメチルアミノエチルなど架橋性官能基含有重合性单量体の共重合体である。

樹脂加工液組成物中に含有される樹脂の量は、固形分として1～40%、好ましくは2～12%である。

の中に添加しても、樹脂加工液組成物の中に添加してもよい。また抗菌性ゼオライトの形態は、パウダーであっても、予めパウダーを活性剤とともに練肉した水性ベーストであっても、また乾燥行程前のゼオライトのウェットケーキであっても良く樹脂加工液組成物の中で均一に分散しておれば問題はない。

この様にして得られる抗菌性ゼオライト含有樹脂加工液組成物は抗菌及び防黴機能を持つ以外に、加工対象物を着色するために、水性加工顔料を添加することも可能である。またその際諸性能向上を目的とするアクリル系、酢酸ビニル系、ウレタン系、ゴム系等の周知の樹脂エマルジョン、ラテックス、水溶性樹脂、ミネラルターベン、ケロシンのごとき疎水性有機溶剤、アルコール、グリコール類のごとき水溶性有機溶剤、アンモニア、各種アミン類のごとき中和剤、湿润剤、乾燥防止剤、柔軟剤、滑剤、増粘剤、糊剤、界面活性剤、粘性調整剤、消泡剤、艶消し剤、艶だし剤、増膜助剤、染剤、防腐剤、漂白剤等を用いても可

モニウム、塩化マグネシウムなどの無機塩、蛍光増白剤、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネートなどの架橋剤、染色助剤等の各種添加剤を適宜使用することができる。

加工方法としては樹脂加工液組成物に直接、不織布を浸漬した後、マングルなどで絞り、乾燥する方法、又は樹脂加工液組成物を泡立て機にて2~20倍に泡立てた後、不織布にコート又は含浸し、マングルなどで絞り、乾燥する方法、更にオートスクリーンやロータリースクリーン捺染機、ローラー捺染機、グラビヤ印刷機などで樹脂加工液組成物を布帛に付着させる方法などがある。

又不織布の製造時にウェブの接着に使用する樹脂加工液組成物としても利用でき、不織布の製造と同時に抗菌性や防黴性を付与することができる。

ウェブを樹脂加工液組成物に浸漬し、ロール絞りにより全面接着する方法や樹脂加工液組成物のウェブへの噴霧や周知の捺染機や印刷機によるプリント方法、泡立て機にて泡立てた後、塗布又は含浸する方法などがある。

ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、蛋白系樹脂、綿維素系樹脂等が挙げられる。天然皮革処理組成物に含有される樹脂の量は樹脂固形分として1%~40%、好ましくは2%~30%である。天然皮革処理組成物中の樹脂固形分が高くなると仕上げ加工物の柔軟性、美観、シボ立ち等が失われる。天然皮革処理組成物の樹脂量が増加するに従い、仕上げ加工物の表面に出る抗菌性ゼオライトの数が少なくなり、一定量の抗菌性ゼオライトを添加したときの抗菌性及び防黴性が低下する。一方、1%を下回ると抗菌性ゼオライトを仕上げ加工物に固着する効果が失われ、耐水、摩擦、摩耗に対する耐久性がなくなる。

顔料としては一般に使用される有機系顔料及び無機系顔料等が用いられる。その添加量は上記組成物に対し、通常0.1~30%、好ましくは1~10%である。

染料としては塩基性染料、酸性(合金)染料、反応性染料、酒精染料等が用いられる。その添加量は上記組成物に対し通常0.01~50%、好ましくは

本発明の樹脂加工液組成物は従来から綿維の樹脂加工に使用されている対象物にはすべて使用することができる。

特に抗菌、防黴、防臭等を目的とする用途に効果がある。例えば、衣料用としておしめ、芯地、下着類、スリッパ、靴裏打ち及び中敷、ネクタイなど、家庭用として枕の詰物、クッション詰物、家具類の裏張り、ベッドシーツ、カーベットの下敷、カーテン、カバークロス、壁布、カーベット基布、ナプキン、毛布、帽子、カーベット、スリーピングバッグ、ジャケットなど、医療用として包帯、拭布、枕カバー、エプロンなど、フィルター用としてエアーフィルター、衛生マスク、防毒マスク、ガス洗浄用など、その他壁紙、ブッククロス、自動車内装材、ティーバックやソーセージケース用、食品包装用などの用途がある。

天然皮革処理組成物としては樹脂、顔料、染料、糊料、水、有機溶剤、抗菌性ゼオライト及び添加剤からなるものが挙げられる。ここで使用される樹脂はアクリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、塩化

0.05~20%である。

糊料としてミルクカゼイン、アルブミン、セラック、キチン質澱粉等の天然物及びカルボキシ変性セルロース等の合成樹脂が用いられる。その添加量は0.1~30%、好ましくは1~30%である。有機溶剤としてはアルコール、アセトン、セロソルブなどの水溶性溶剤、エステル、ケトン、芳香族系等の有機溶剤が用いられる。

天然皮革処理組成物(例えばコーティング剤)は水性でも油性でも良くこれらの積層でも良い。またコーティング剤中の抗菌性金属イオンを保持しているゼオライト含有量は0.01~50%(樹脂固形分に対して)、好ましくは0.02~20%である。すなわち抗菌性ゼオライトの含有量が0.01%未満では抗菌及び防黴作用が低下し、一方含有量が30%を越えても効果は変わらない。またこのコーティング剤には天然皮革を着色するための顔料又は染料を添加することも可能であり、また風合、柔軟性、表面感触や諸物性を向上させるための柔軟剤、滑剤、詫消し剤等の添加剤も適宜使用する。

出来る。

即ち本発明は天然皮革の表面に付着し、または内部に含有してなる抗菌ならびに防黴機能を有する天然皮革用組成物、及び抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトを含有し、天然皮革を処理することによりその天然皮革の抗菌性及び防黴機能を向上させる天然皮革用コーティング剤組成物をも包含するものである。

天然皮革仕上げ用組成物としては、例えば樹脂、顔料、糊料、水、有機系溶剤、抗菌性ゼオライト及び添加剤からなるものが挙げられる。

ここで使用される樹脂はアクリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、蛋白系樹脂、繊維素系樹脂が挙げられる。例えば、カルボキシル基含有重合性单量体 0.1~40% 及び / 又は架橋性官能基含有重合性单量体 0~10% とその他の重合性单量体 1.00~50% 好ましくはカルボキシル基含有重合性单量体 0.5~20% 及び / 又は架橋性官能基含有重合性单量体 0.2~5% とその他の重合性单量体 99.8

~75% とからなる共重合体を含有する水性樹脂である。共重合体の中にカルボキシル基含有单量体を共重合することは、重合体の機械的安定性を高めると共に架橋性官能基含有重合性单量体との分子内架橋を促進するため、耐水性が向上する。しかし、カルボキシル基含有重合性单量体の含有量が、40% を越えると樹脂の親水性が増加し、耐水性が低下する。カルボキシル基含有单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル安息香酸等が挙げられるが、中でもアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸が好ましい。架橋性官能基含有重合性单量体を共重合することは、カルボキシル基含有重合性单量体と、あるいはそれ自身で分子内架橋をし、架橋密度を高めることにより耐水性を向上することができる。しかし、架橋性官能基含有重合性单量体の含有量が 10% を越えると、重合中に架橋反応が進行してゲル化物が生じ、正常な水性エマルジョンを得ることができない。架橋性官能基含有重合性单量体としては、N-メチロール (メ

タ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸グリジル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、無水マレイン酸、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 N,N-ジメチルアミノエチルが挙げられる。その他の重合性单量体としては、(メタ) アクリル酸アルキル (C:1-12)、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、ビニルトルエン、ブタジエン等がある。

天然皮革仕上げ用組成物に含有される樹脂の量は樹脂固形分として 1%~40%、好ましくは 2%~30% である。天然皮革仕上げ用組成物中の樹脂固形分が高くなると仕上げ加工物の柔軟性、美観、シボ立ち等が失われる。仕上げ用組成物の樹脂量が増加するに従い、仕上げ加工物の表面に出る抗菌性ゼオライトの数が少くなり、一定量の抗菌性ゼオライトを添加したときの抗菌性及び防黴性が低下する。一方、1% を下回ると抗菌性ゼオライトを仕上げ加工物に固着する効果が失われ、耐水、摩擦、摩耗に対する耐久性がなくなる。

顔料としては一般に使用される有機系顔料及び無機系顔料等が用いられる。その添加量は上記組成物に対し、通常 0.1~30%、好ましくは 1~10% である。

染料としては塩基性染料、酸性 (合金) 染料、反応性染料、酒精染料等が用いられる。その添加量は上記組成物に対し通常 0.01~50% 好ましくは 0.05~20% である。

糊料としてミルクカゼイン、アルブミン、セラック、キチン質澱粉等の天然物及びカルボキシ変性セルロース等の合成糊料が用いられる。その添加量は 0.1~30%、好ましくは 1~30% である。有機溶剤としてはアルコール、アセトン、セロソルブなどの水溶性溶剤、エステル、ケトン、芳香族系等の有機溶剤が用いられる。

天然皮革仕上げ用組成物中の抗菌性ゼオライト添加量は、0.01~50% 好ましくは 0.02~20% である。抗菌性ゼオライトの添加量が 0.01 未満では抗菌性及び防黴性が低下する。一方添加量が 30% を越えても抗菌及び防黴効果は変わらない。同時に仕上

げ用組成物の仕上げ加工物への塗装は抗菌性金属イオンの量として $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $1\text{g}/\text{m}^2$ となる様にすることが好ましい。すなわち抗菌性ゼオライトの仕上げ用組成物への添加量が少ないと塗装量を上げる必要がある。また抗菌及び防黴の効果はできる限り、仕上げ加工物全面に均一に塗装されている方が高い。この時従来使用されているTBT、カルベンダジンの併用も可能である。仕上げ用組成物中への抗菌性ゼオライトの添加方法及び添加順序は特に限定するものではなく、樹脂の中に添加しても、仕上げ用組成物中に添加しても良い。

抗菌性ゼオライトの形態は、パウダーであっても、予めパウダーを界面活性剤とともに練肉したペーストであっても、また乾燥工程前のゼオライトのウェットケーキであっても良く、仕上げ用組成物の中で均一に分散しておれば良い。

尚、諸性質の向上を目標としてケトン・エステル系の芳香族溶剤、BTX等の疎水性有機溶剤、カゼイン系、ゴム系等の周知の樹脂エマルジョン、

は椅子張り、自動車シート、ブッククロス、卓上上敷等、日用雑貨分野では袋物、バッグ、財布、鞄、ベルト等があげられる。

本発明におけるウレタン樹脂塗料組成物とは、ウレタン樹脂、顔料、充填剤、添加剤、溶剤および抗菌性ゼオライトとなる。

ここでいうウレタン樹脂は、公知の様にイソシアネート基を2個以上持つポリイソシアネート化合物を、活性水素含有基を2個以上持つポリアミンやポリオールと反応させる事により得られる。ポリイソシアネート化合物として、芳香族ポリイソシアネート類や脂肪族、脂環式ポリイソシアネート類が単独あるいは混合して使用される。ポリオール化合物として、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールが単独あるいは混合物として使用される。また、アクリル樹脂、スチレン樹脂、シリコン樹脂で変性されたウレタン樹脂も本発明でいうウレタン樹脂として用いる事ができる。

顔料としては、酸化チタン、黄鉛、カーボン、酸

ラテックス、水溶性樹脂、炭化水素、ケトン、エステル類等の疎水性有機溶剤、アルコール、グリコール類のごとき水溶性有機溶剤、アンモニア、各種アミン類のごとき中和剤、湿润剤、乾燥防止剤、柔軟剤、滑剤、増粘剤、糊剤、界面活性剤、粘性調整剤、消泡剤、詫消し剤、詫出し剤、造膜助剤、染料、体质顔料、螢光増白剤、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の架橋剤、染色助剤等の各種添加剤を適宜使用することができる。

塗装する機械としてはスプレー塗装機、カーテンコーナー、ロールコーナー、マングル等の周知の塗装機がある。又ドクターナイフ、エアナイフ等のコーティング機械やグラビア印刷機、捺染機等で塗装することもできる。

本発明の仕上げ用組成物は従来から塗装されている天然皮革のすべてに使用することができる。とりわけ抗菌、防黴、防臭等を目的とする用途、例えば衣料分野ではブレザー、ジャンパー、スカート、ジャケット、パンツ、手袋等、靴分野では靴、靴の内張り、中敷、スリッパ等、産業資材分野で

化鉄等の無機顔料、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料の単独もしくは混合物、あるいはこれらの顔料をウレタン樹脂溶剤溶液などに分散させた油性加工顔料がある。充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、クレー、タルク、酸化アンチモンなどがある。

添加剤としては、界面活性剤、紫外線吸収剤、離型剤、色分れ防止剤、可塑剤などがある。

溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン類のごとき疎水性有機溶剤、アルコール、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド類のごとき水溶性有機溶剤をいう。

さらに、最終加工品であるウレタンレザー組成物の諸性能向上を目的として、アクリル樹脂、塩酢ビ樹脂、シリコン樹脂、スチレン樹脂などの樹脂類や、詫消し剤、感触調整剤、酸化防止剤なども適宜使用する事ができる。

そして、本発明におけるウレタン樹脂組成物の成分比率は、ウレタン樹脂10～90重量比

と略す)、顔料 0~50%、充填剤 0~50%、溶剤 5~70%、添加剤 0~5%、その他諸性能向上剤 0~30%、および抗菌性ゼオライト 0.01~50% である。ここで、ウレタン樹脂組成物中の抗菌性ゼオライトの添加配合量は、好ましくは 0.01~20% である。抗菌性ゼオライトの添加量が 0.01% 未満では抗菌及び防黴作用が低下する。一方添加量が 30% を越えても抗菌及び防黴効果は変わらない。同時に合成皮革用ウレタン樹脂塗料組成物の合成皮革基体への塗装は、抗菌性金属イオンの量として  $0.1\text{mg}/\text{m}^2$  ~  $1\text{g}/\text{m}^2$  となる様にすると好ましい。ウレタン樹脂塗料組成物中への抗菌性ゼオライトの添加方法及び添加順序は特に限定するものではなく、ウレタン樹脂の中に添加しても塗料組成物の中に添加しても、また油性加工顔料などを添加した着色ウレタン樹脂塗料の中に添加してもよい。また抗菌性ゼオライトの形態は、パウダーであっても、予めパウダーをビヒクルとともに練肉した油性ペーストであっても良い。

加工する機械としては、ドクターコート、ロール

カオリン、炭酸カルシウム等、分散剤としてはノニオン系、アニオン系界面活性剤、トリポリリン酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ、ポリカルボン酸塩等である。

着色剤としては染料、有機顔料、無機顔料及びそれらの水性加工染料、顔料がある。

水性塗料組成物の組成として、樹脂が固型分で 5~50%、酸化チタン 0~30%、体质顔料 0~30%、粘性調整剤が固型分で 0~5%、分散剤が 0.1~5%、着色剤が 0~10%、造膜助剤が 1~5%、水が 50~90%、抗菌性ゼオライトが 0.01~50% その他添加剤 0~5% から成る。

本発明において抗菌性ゼオライトの固体粒子を含有する水性塗料組成物を作るには、抗菌性ゼオライトの添加方法及び添加順序は特に限定するものではなく、塗料組成物の中に固体粒子を添加しても、予め固体粒子を分散剤と共に練肉したペーストであっても、抗菌性ゼオライトの製造の際の乾燥工程前のゼオライトのウェットケーキであっても良く、水性塗料組成物の中に均一に分散してお

コーター、バーコーター、グラビア印刷機等のコーティングマシン、スクリーン印刷、スプレー塗装、ディッピング、刷毛塗りでも可能である。

本発明の合成皮革用ウレタン樹脂塗料組成物は、合成皮革の全用途に使用できるが、とりわけ抗菌、防黴、防臭等を目的とする用途、たとえば衣料分野では雨ガッパ、スキーウェア等のスポーツウェア、日用雑貨分野では靴、サンダル、中敷、産業資材分野では、テント、イス貼り等があげられる。

水性塗料組成物としては、例えば接着及び塗膜を形成する樹脂と酸化チタン、体质顔料、分散剤、粘性調整剤、造膜助剤、着色剤、水及び抗菌性ゼオライトとその他の添加剤が挙げられる。

樹脂とは水溶性樹脂並びにエマルジョン樹脂があり、アクリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、繊維素系樹脂等がある。

酸化チタンはルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、体质顔料としてはクレー、タルク、

れば問題はない。

本発明における抗菌性ゼオライトの固体粒子の添加量は 0.01~50% 好ましくは 0.02~20% である。抗菌性ゼオライトの添加量が 0.01% 未満では抗菌及び防黴作用が低下する。一方、添加量が 30% を越えても抗菌及び防黴効果は変わらない。同時に水性塗料組成物の被塗装物への塗装は抗菌性金属イオンの量として  $0.1\text{mg}/\text{m}^2$  ~  $1\text{g}/\text{m}^2$  となる様にすると好ましい。

又、従来使用している有機系抗菌、防黴剤と併用しても抗菌性ゼオライト混入水性塗料の抗菌、防黴効果は低下することなく、併用してもさしつかえない。

塗料としては、例えば建築物内装、外装用水性塗料、木工用水性塗料、金属用水性塗料に使用できる。建築物用水性塗料の被塗装物としては、コンクリート、モルタル、石綿スレート、セッコウボード、木材等があり、本発明水性塗料組成物は特に水回り関係水性塗料(台所、浴室、外壁、内壁)に使用できる。

この様にして得られる抗菌性ゼオライトを含有する水性塗料組成物は製造工程から混入したり、保存中に繁殖する細菌や黴に、又、塗装液に繁殖する細菌や黴に対し強く、防腐、防黴性に優れていることが確認された。

#### (発明の効果)

本発明の加工用組成物は、抗菌性ゼオライトを含有しているため、加工物の抗菌性、防黴性を長期間にわたり高く維持できる効果がある。

その上加工物の経時的な退色性を少なく抑えることができて、高い耐久性が得られる効果もある。

#### (実施例)

以下本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 参考例1 (抗菌性ゼオライトの調製法)

ゼオライトは、A-型ゼオライト( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ )、X-型ゼオライト( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ )、Y-型ゼオライト( $1.1\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ )、天然クリノブチロライト(150~250 メッシュ)の4種類を使用した。イオン交換の為の各イオンを提供するための塩として $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の4種類を使用した。

表1に各サンプル調製時に使用したゼオライトの種類と混合水溶液に含まれる塩の種類及び濃度を示した。No.1~No.6の6種類の抗菌性ゼオライトのサンプルを得た。

各サンプルとも、110℃で加熱乾燥したゼオライト粉末1kgに水を加えて、1.3Lのスラリーとし、その後攪拌して脱気し、さらに適量の0.5N

硝酸溶液と水とを加えてpHを5~7に調整し、全容を1.8Lのスラリーとした。次にイオン交換の為、所定濃度の所定の塩の混合水溶液3Lを加えて全容を4.8Lとし、このスラリー液を40~60℃に保持し10~24時間攪拌しつつ平衡状態に到達させた状態に保持した。イオン交換終了後ゼオライト相を通過し室温の水又は温水でゼオライト相中の過剰の銀イオン又は銅イオン又は亜鉛イオンがなくなる迄水洗した。次にサンプルを110℃で加熱乾燥し、6種類のサンプルを得た。得られたNo.1~No.6の抗菌性ゼオライトサンプルに関するデータを表1に示す。

表1

サンプル No.	ゼオライト 種類	ゼオライト中の含有量(%)			吸量 (g)	混合水溶液組成(%)			溶媒 pH	イオン交換 時間(h)
		$\text{NH}_4$	$\text{Ag}$	$\text{Cu}$		$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{AgNO}_3$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		
		1.0	5.0	—	—	1.5	0.15	—	6.1	10
1	A	1.0	0.5	—	—	1.5	0.015	—	5.0	15
2	A	1.0	0.5	5.0	—	940	1.2	0.15	—	6.2
3	X	0.5	5.0	—	—	2.5	0.15	—	0.18	15
4	Y	1.0	5.0	—	—	3.1	0.15	—	0.60	5.5
5	クリノブチロライト	0.8	0.5	—	0.25	885	1.25	0.015	—	5.1
6	A	—	—	5.0	—	—	—	0.13	—	10
					950				5.7	

# BEST AVAILABLE COPY

特開平1-311008(15)

実施例1～6及び比較例1(紙用コーティング液の調製及び抗菌性コート紙の抗菌力テスト)

アクリル系水性エマルジョン(大日本インキ化学工業製 DICNAL E-8280)300g、炭酸カルシウム水性ベースト(同上社製 DISPERSE F-1000)500g、水性加工顔料(同上社製 DISPERSE BLUE SD-6038)10g及び水190gを配合し、分散攪拌機で10分間攪拌混合して紙用コーティング液を調製した。

上記コーティング液100gに参考例1の抗菌性ゼオライトのサンプルNo.1～No.6を各々3g配合し(ただし、比較例1は配合せず。)、分散攪拌機で30分間攪拌混合し、抗菌性ゼオライト混入紙用コーティング液を得た。

これら各々のコーティング組成物を市販の上質紙上にオートマチックフィルムアブリケーターを用いて80g/m<sup>2</sup>WET塗布し、110℃×3分間の乾燥を行い、抗菌性ゼオライト表面コート紙を得た。

1×10<sup>4</sup>個/mlに希釈した緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、枯草菌(*Bacillus subtilis*)の混合懸濁液を1ml滅菌コンラージ棒で上記作成コ

ト紙に塗布し、37℃×18時間培養し、生理食塩水で菌を流し出し、その菌液の生菌数の測定を行ったところ、実施例1～6の生菌数は0個/ml、比較例1の生菌数は8×10<sup>0</sup>個/mlであった。

実施例7～12及び比較例2(紙用含浸液の調製及び抗菌性含浸紙の防黴テスト)

アクリル系水性エマルジョン[大日本インキ化学工業製 DICNAL E-8200]600g、炭酸カルシウム水性ベースト[同上社製 DISPERSE F-1000]100g、水性加工顔料[同上社製 DISPERSE RED SD-1011]20g及び水280gを配合し、分散攪拌機で10分間攪拌混合し紙用含浸液を調製した。

上記含浸液100gに参考例1の抗菌性ゼオライトのサンプルNo.1～No.6を各々3g配合し(ただし、比較例2は配合せず。)、30分間攪拌混合し抗菌性ゼオライト混入含浸液を得た。

これら各々の紙用含浸液を市販ろ紙にパッドドライヤーを用いて含浸加工(pick up 200%、乾燥130℃×5分間)を行い、含浸紙を得た。

1×10<sup>4</sup>個/mlに希釈したアスペルギルスニ

ゲル(*Aspergillus niger*)、ペニシリウムフニクロスム(*Penicillium funiculosum*)の混合懸濁液を用い、JIS Z-2911に従い含浸紙の防黴試験を行ったところ、実施例7～12では全く黴の発生がなく、比較例2では全面に黴が発生した。

実施例13～18及び比較例3(抗菌性ゼオライト混入紙の調製)

参考例1で得たサンプルNo.1～6の抗菌性ゼオライト150g、モノエチレングリコール30g、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物45g、イオン交換水75gをサンドグラインダーで3時間練肉し、抗菌性ゼオライトの50%水性ベースト(I)～(VI)を得た。

木材パルプをピーターを用い30分叩解し、これを叩解機に移し、上記抗菌性ゼオライトのベースト(I)～(VI)を木材パルプに対し2%(ただし比較例3は配合せず。)、市販ロジンサイズ剤を0.5%、市販硫酸アルミニウムを2%添加し、抄紙原料を調製した。

上記抄紙原料を用いて手抄き装置により湿紙を

作成し、乾燥後、200g/m<sup>2</sup>の抗菌性ゼオライト混入紙を作った。

1×10<sup>4</sup>個/mlに希釈した緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、枯草菌(*Bacillus subtilis*)の混合懸濁液を、滅菌コンラージ棒で上記作成手抄紙に塗布し、37℃×18日間培養し、生理食塩水で菌液を流し出し、その菌液の生菌数の測定を行い、抗菌性の評価を行ったところ、実施例13～18の生菌数は0個/ml、比較例3の生菌数は4×10<sup>0</sup>個/mlであった。

又、実施例13及び18で得た手抄紙につきロングライフケードオメーター(スガ試験機社製)にて退色試験を50時間及び100時間行い、色差計(日本電色工業社製)を用いて試験前の原紙との色差△Eを測定した。結果を表2に示す。

表 2

試験紙	色差△E	
	50時間後	100時間後
実施例13	0.9	1.8
実施例18	18.9	35.0

## 実施例19～24および比較例4（感熱記録シートの調製）

## A液（色素液）

3-(N-エチル-P-トルイジノ)-6-	
メチル-7-アニリノフルオラン	1.0部
1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル	2.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	3.0部
水	5.0部

計 11.0部

## B液（酸性物質液）

ビスフェノールA	3.0部
炭酸カルシウム	3.0部
ステアリン酸亜鉛	0.5部
抗菌性ゼオライトNo.1～No.6	0.1部
10%ポリビニルアルコール水溶液	7.0部
水	10.0部

計 23.6部

上記A液およびB液を別個に配合し、それぞれペイントコンディショナで粉碎分散させた後、A液11.0部とB液23.6部とを混合して感熱発色性塗料とした（ただし比較例4は抗菌性ゼオライトの添加なし。）。次いでこれを64.5g/m<sup>2</sup>の上質紙上に乾燥後の塗布量が8g/m<sup>2</sup>となる様に塗布し、乾燥して感熱記録シートを得た。

これらの感熱記録シートを用い、以下の様にして防黴試験、抗菌性試験、耐光性試験を行った。結果を表3に示す。

## （防黴試験）

アスペルギルス ニゲル(*Aspergillus niger*) IFO 4407を用い、JIS Z-2911に準拠して行った。

## （抗菌性試験）

感熱記録シートをそれぞれ50×50mmに切り取って試験片を作成し、そこに大腸菌液(10<sup>5</sup>個/ml)を1.5ml降り掛け、37℃で18時間培養した。菌液を生理食塩水にて洗い流し、この液について存在する大腸菌数を測定した。

## （耐光性試験）

実施例19及び比較例4で得た感熱記録シートについてフェードオメーター(Atlas Electric Devi

ces社製)にて退色試験を50時間および100時間行い、試験前の試料との色差をミノルタ色彩色差計CR-100型(D<sub>65</sub>光線使用)を用いて測定した。結果はCIE 1976によるL\* - a\* - b\*表色系での色差△E値で表わした。

表 3

試験シート	※) 防黴性	抗菌性 (個/ml)	色差△E	
			50時間後	100時間後
実施例19	3	0	0.7	1.5
～20	3	0	—	—
～21	3	0	—	—
～22	3	0	—	—
～23	3	0	—	—
～24	3	0	—	—
比較例4	1	6×10 <sup>4</sup>	20.1	36.2

※防黴性評価 1：全面に黴発生 3：黴なし

## 実施例25

## C液（色素液）

3-(N-エチル-P-トルイジノ)-6-	
メチル-7-アニリノフルオラン	1.0部
1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル	2.0部
石油樹脂*の15%リグロイン溶液	6.0部
リグロイン	5.0部
計	14.0部

## D液（酸性物質液）

ビスフェノールA	3.0部
炭酸カルシウム	3.0部
ステアリン酸亜鉛	0.5部
No.1の抗菌性ゼオライト	0.1部
石油樹脂*の15%リグロイン溶液	14.0部
リグロイン	10.0部
計	30.6部

\* 三井石油化学工業㈱製ハイレツC-110 X

上記C液およびD液を別個に配合し、それぞれペイントコンディショナで粉碎分散させた後、C液14.0部とD液30.6部とを混合して感熱発色性塗

表 4

料とした。以下、実施例19と同様にして、感熱記録シートを得、次いで同様の試験を行った。結果を表4に示す。

実施例26～30及び比較例5（感熱記録シートの調製）

抗菌性ゼオライトNo.1に代えてNo.2～No.6をそれぞれ0.1、0.1、0.4、0.8および0.3部添加し、あるいは抗菌性ゼオライトを添加しない（比較例5）、以外は実施例25と同様にして、感熱記録シートを得、次いで実施例19と同様の試験を行った。結果を表4に示す。

試験シート	防黴性	抗菌性(個/㎠)	色差△E	
			50時間後	100時間後
実施例25	3	0	0.6	1.5
～26	3	0	—	—
～27	3	0	—	—
～28	3	0	—	—
～29	3	0	—	—
～30	3	0	—	—
比較例5	1	7 × 10 <sup>6</sup>	20.1	37.1

実施例31～36および比較例6（パッキング布の調製）

温度計、攪拌棒を付した4ツロフラスコにイオン交換水75g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.1gを添加し、窒素ガス置換をしたのち、40～45℃で過硫酸アンモニウム1%水溶液25gとメタ重亜硫酸ソーダ1%水溶液25gと以下のモノマー混合物(A)～(D)を同時に3時間かけて滴下した。

滴下終了後、45～50℃で30分攪拌を続け、その後25%アンモニア水でpHを6～8に調整し、樹脂分47%の水性エマルジョン樹脂(A)～(D)を得た。モノマー混合物(A):

アクリル酸ブチル	45.0g
アクリル酸エチル	45.0g
アクリロニトリル	10.0g
アクリル酸	3.0g
N-メチロールアクリルアマイト	3.0g
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	3.0g
ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム	0.5g

モノマー混合物(B):

アクリル酸ブチル	40.0g
アクリル酸エチル	40.0g
スチレン	20.0g
アクリル酸	3.0g
N-メチロールアクリルアマイト	3.0g
ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム	

ラウリル硫酸ナトリウム	1.8g
モノマー混合物(C):	0.5g
アクリル酸エチル	95.0g
アクリロニトリル	5.0g
イタコン酸	2.0g
N-メチロールアクリルアマイト	3.0g
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	5.0g

モノマー混合物(D):

アクリル酸2-エチルエスチル	20.0g
アクリル酸エチル	80.0g
メタクリル酸	3.0g
メタクリル酸グリシジル	3.0g
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	3.5g

参考例1で得たサンプルNo.1～6の抗菌性ゼオライト150g、モノエチレングリコール30g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB 13)15g、イオン交換水150g

3時間練肉し、抗菌性ゼオライトの50%水性ペースト(Ⅰ)～(Ⅵ)を得た。

表5に示す处方によりパッキング組成物を調製し、下記の条件でカーペット裏面に塗布し実施例のパッキング布31～36および比較例のパッキング布6'を得た。

発泡条件：ホバートミキサー(ホバート社製)

3倍発泡

塗布条件：ドクターナイフコーナー

塗布量：800g/m<sup>2</sup>(W E T)

乾燥条件：140℃、10分

表5

単位(重量g)

項目	実施例						比較例
	31	32	33	34	35	36	
エマルジョン樹脂(A)	52	—	—	—	52	52	52
	—	52	—	—	—	—	—
	—	—	52	—	—	—	—
	—	—	—	52	—	—	—
炭酸カルシウムSS#30	40	40	40	40	40	40	40
ステアリン酸アンモニウム(30%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ラウリル硫酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アクリル酸ナトリウム(2%)	2.1	2.4	2.4	2.0	1.5	2.1	2.5
ゼオライトの水性ペースト							
(Ⅰ)	0.4	—	—	—	—	—	—
(Ⅱ)	—	0.1	—	—	—	—	—
(Ⅲ)	—	—	0.1	—	—	—	—
(Ⅳ)	—	—	—	0.5	—	—	—
(Ⅴ)	—	—	—	—	1.0	—	—
(Ⅵ)	—	—	—	—	—	0.4	—

### 貯蔵安定性

上記パッキング組成物100gをスズメッキ缶に秤取し、腐敗起因菌として約 $1 \times 10^4$ 個/m<sup>2</sup>に希釈した枯草菌(Bacillus subtilis)、緑膿菌(Pseudomonas aeruginosa)および大腸菌(Escherichia coli)の混合懸濁液を1mLずつ接種した。

容器を密封し28℃で7日間培養した後、組成物中の生菌数から殺菌効果を評価した。その結果を表6に示した。

表6

	実施例						比較例
	31	32	33	34	35	36	
殺菌効果(菌減少率)(%)	99.9以上	98.5	99.5	99.9以上	99.9以上	99.0	0

本発明のパッキング組成物は強力な殺菌効果を有しており製造工程及び保存中に優れた防腐性を示した。尚、上記ゼオライトを添加したパッキング組成物及び添加しない組成物のパッキング剤としての性質を比較したが、ほとんど差は認められ

なかった。

### パッキング加工布の抗菌性試験

実施例31～36及び比較例6で得たパッキング加工布31～36及び6'について大腸菌液(10<sup>5</sup>個/m<sup>2</sup>)及び黒こうじ黴液(10<sup>5</sup>個/m<sup>2</sup>)をそれぞれ15mLふりかけ、37℃で18時間培養した。菌液を生理食塩水にて洗い流し、この液について存在する大腸菌数および黒こうじ黴数を測定した。結果を表7に示す。

表7

試験布	大腸菌数(個/m <sup>2</sup> )	黒こうじ黴数(個/m <sup>2</sup> )
3 1	0	0
3 2	0	6 × 1 0
3 3	0	3 × 1 0
3 4	0	0
3 5	0	0
3 6	0	5 × 1 0
6'	9 × 1 0	5 × 1 0 <sup>5</sup>

特開平1-311008 (19)

有しており優れた防歯性があることを示した。尚、従来から用いられているT B Z、カルベンジン等の抗菌剤と併用した場合についても同様な効果が認められた。

## 耐光性試験

バッキング加工布31及び36についてカーボンアーチ型フェードオメーター(スガ試験機社製)にて退色試験を50及び100時間行ない、試験前の原布との色差をミノルタ色彩色差計CR-100型(D,光線使用)を用いて測定した。結果はCIF1976によるし\*-a\*-b\*表色系での色差△E値で表し、表8に示す。

表 8

試験布	色差(△E)	
	50時間後	100時間後
実施例31	1.1	1.8
〃 36	17.4	32.7

実施例37~43及び比較例7~9(繊維接着用樹脂組成物の調製)

温度計、攪拌棒を装着した2ℓ4つロフラスコに表9の活性剤水溶液(a1)~(d1)と触媒を添加し、窒素ガス置換をした後、45~50℃で過硫酸アンモニウムとメタ重亜硫酸ソーダの10%水溶液及び表10のモノマーエマルジョン混合物(a2)~(d2)を3時間かけて滴下し反応した。滴下終了後、45~50℃で30分間攪拌を続け、固体分55%の水性エマルジョン樹脂(A)~(D)を得た。その後、25%アンモニア水でpHを5~7に調整した。

表 9

(単位g)

原 料	活性剤水溶液			
	(a1)	(b1)	(c1)	(d1)
イオン交換水	230	320	280	310
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.5	0.5	0.5	5
過硫酸アンモニウム	1	1	1	—
35%過酸化水素水	—	—	—	1
メタ重亜硫酸アンモニウム	1	1	1	—
ロンガリット	—	—	—	1

表 10

単位(g)

原 料	モノマーエマルジョン混合物			
	(a2)	(b2)	(c2)	(d2)
アクリル酸エチル	300	300	100	170
アクリル酸ブチル	150	—	110	170
メタクリル酸メチル	—	120	—	—
アクリロニトリル	50	—	—	50
イタコン酸	10	—	—	—
メタクリル酸	—	10	—	—
スチレン	—	—	250	—
アクリル酸	—	—	10	15
N-メチロールアクリルアミド	10	10	—	10
2-ヒドロキシエチルアクリレート	—	—	10	—
グリシンジルメタクリレート	—	—	5	5
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	30	30	10	30
アルキルベンゼンズルホン酸ソーダ	—	—	20	—
イオン交換水	200	200	200	200
10%過硫酸アンモニウム水溶液	10	10	10	—
3.5%過酸化水素水	—	—	—	10
10%メタ重亜硫酸ソーダ水溶液	10	10	10	—
10%ロンガリット水溶液	—	—	—	10

次いで参考例(1)で得たサンプルNo.1~6の抗菌性ゼオライト150g、モノエチレングリコール30g、HLB13のポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル15g、イオン交換水105gをサンドグラインダーで3時間分散し抗菌性ゼオライトの50%水性ペースト(I)~(VI)を得た。

これらを表11に示す組成で混合して繊維接着用樹脂組成物を得た後、表11に示す加工条件で布と布又は布と紙の貼り合せを行って加工布を得た。

## BEST AVAILABLE COPY

特開平1-311008 (20)

表 11

項目	実施例		比較例	実施例			比較例	実施例		比較例
	37	38		7	39	40		8	42	
エマルジョン樹脂	A	80	80	80	—	—	—	—	—	—
"	B	—	—	—	60	60	—	60	—	—
"	C	—	—	—	—	—	60	—	—	—
"	D	—	—	—	—	—	—	—	100	100
ラックスター-DS-613EL※1)		20	20	20	—	—	—	—	100	100
DICNAL M-20 ※2)		—	—	—	2	2	2	2	—	—
ネオコール SWC ※3)		—	—	—	1	1	1	—	—	—
25%アンモニア水		0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	2	2
DICNAL EX ※4)		—	—	—	—	—	—	—	1	1
水		—	—	—	37	37	37	37	—	—
ゼオライトの水性ベースト (I)		1.0	—	—	—	—	—	—	1.0	—
" (II)		—	0.4	—	—	—	—	—	—	—
" (III)		—	—	—	0.3	—	—	—	—	—
" (IV)		—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
" (V)		—	—	—	—	—	1.5	—	—	—
" (VI)		—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
加工条件	発泡倍率 ※5)		2		10		5	10		—
	塗布方法		バーコート		合 漬		バーコート			
	塗布量(g/m <sup>2</sup> )		100		—		—	30		
	付着率 (%)		—		50	100	50	—		
	乾燥		140 ℃ × 3分		140 ℃ × 3分		140 ℃ × 3分			
	布地		綿とポリエステルの貼り合わせ		綿サテン布に含浸後 ポリエステル布と貼り合せ		ポリエステルニット 布と紙の貼り合せ			

※1) ラックスター-DS-613EL: 大日本インキ化学工業  
製スチレン-ブクジエン共重合エマルジョン

※2) DICNAL M-20: 同上社製整泡剤

※3) ネオコールSWC: 第一工業製薬製ジオクチ  
ルスルホコハク酸ソーダ※4) DICNAL EX: 大日本インキ化学工業  
エポキシ系架橋剤

※5) 発泡機: 三英製作所製ハンドミキサー

この様にして得た加工布について大腸菌液(10<sup>3</sup>個/m<sup>2</sup>)及び黒こうじ黴(10<sup>3</sup>個/m<sup>2</sup>)をそれぞれ15m<sup>2</sup> ふりかけ、37℃で18時間培養した。菌液を生理食塩水で洗い流し、この液について存在する大腸菌数及び黒こうじ黴数を測定した。結果を表12に示す。

表 12

	大腸菌数(個)	黒こうじ黴数(個)
実施例37	0	5 × 10
" 38	0	8 × 10
比較例7	7 × 10 <sup>4</sup>	5 × 10 <sup>4</sup>
実施例39	0	2 × 10
" 40	0	0
" 41	0	0
比較例8	7 × 10 <sup>4</sup>	3 × 10 <sup>4</sup>
実施例42	0	0
" 43	0	6 × 10
比較例9	7 × 10 <sup>4</sup>	3 × 10 <sup>4</sup>

実施例42および43で得た加工布についてフェードオメーター(スガ試験機製)で耐光試験を行なった。50時間および100時間後の試料と原布との色差をミノルタ色彩色度計CR-100型(D<sub>65</sub>光線を使用)を用いて測定した。結果はCIE 1976による  
L \* - a \* - b \* 表色系での色差△E値で示す。

特開平1-311008 (21)

表 13

試験布	色差 $\Delta E$	
	50時間	100時間
実施例42	0.8	1.4
〃 43	13.5	25.9

実施例44～47及び比較例10（不織布用樹脂加工液組成物の調製）

参考例1で得たサンプルNo.1～6の抗菌性ゼオライト150g、モノエチレングリコール20g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB約13)15g、イオン交換水105gをサンドグラインダーで3時間練肉し、抗菌性ゼオライトの50%の水性ペースト(Ⅰ)～(Ⅵ)を得た。次いで表14に示す処方でエマルジョン樹脂(A)～(C)を得、表15に示す処方により不織布用樹脂加工液組成物を調製し、これにポリエステル繊維により製造されたスパンボンド不織布(100g/m<sup>2</sup>)を浸漬後、2本ロールにて絞り、120℃で5分間乾燥後、130℃×5分間熱処理した。加工液の付着量は約200g/m<sup>2</sup>とした。

表 14

単位(重量g)

原 料	エマルジョン樹脂		
	(A)	(B)	(C)
アクリル酸ブチル	21.0	21.0	—
アクリル酸エチル	21.0	—	42.5
メタアクリル酸メチル	—	21.0	—
アクリル酸	2.0	1.5	—
メタアクリル酸	—	—	2.0
N-メチロールアクリルアミド	1.0	1.0	0.5
メタクリル酸グリシジル	—	0.5	—
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.5	0.5	0.3
ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのサルフェートアンモニウム塩	0.5	0.5	0.3
水	52.5	52.5	52.9
その他触媒及び中和剤	1.5	1.5	1.5

表 15

単位(重量g)

原 料	実 施 例				比較例
	44	45	46	47	
エマルジョン樹脂 A	20	—	—	20	20
〃 B	—	30	—	—	—
〃 C	—	—	20	—	—
水	79.5	69.8	79	79.5	80
ゼオライトの水性ペースト(Ⅰ)	0.5	—	—	—	—
〃 (Ⅱ)	—	0.2	—	—	—
〃 (Ⅲ)	—	—	1.0	—	—
〃 (Ⅵ)	—	—	—	0.5	—
加工不織布重量(g/m <sup>2</sup> )	125	131	126	124	126

## 実施例48及び比較例11(不織布用樹脂加工液組成物の調製)

ポリエステル短纖維(纖維長31.4mm、総度3デニール)を使用し、重量40g/m<sup>2</sup>のウェブを形成させ、2枚のナイロン網にはさんで、表16に示す処方の不織布用樹脂加工液組成物に含浸(浸漬)した後、マングルで絞った。網を取り去り、ウェブを110℃で5分乾燥後、130℃で3分間熱処理し不織布を得た。ウェブへの加工液の付着量は約80g/m<sup>2</sup>に調整した。

表 16

原 料	実施例48	比較例11
エマルジョン樹脂(D)	30	30
水	69	70
ゼオライトの水性ベースト(N)	1	—
加工した不織布重量(g/m <sup>2</sup> )	52	51.5

尚、エマルジョン樹脂(D)は下記の表17の処方で共重合させた。

表 18

原 料	実施例49	比較例12
エマルジョン樹脂(E)	80	80
水	19	—
ゼオライトの水性ベースト(V)	1	20

尚、エマルジョン樹脂(E)は下記の表19の処方で共重合させた。

表 19

エマルジョン(E)の組成(重量%)	
塩化ビニリデン	40
エチルアクリレート	10
ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのサルフェートソーダ塩	4
水	49.5
触媒及び中和剤	1.5

上記実施例44~49及び比較例10~12で得た不織布の樹脂加工物について大腸菌液(10<sup>5</sup>個/m<sup>2</sup>)及び黒こうじ菌液(10<sup>5</sup>個/m<sup>2</sup>)をそれぞれ、各

表 17

エマルジョン樹脂(D)の組成(重量%)	
アクリル酸エチル	20
メタアクリル酸メチル	23
メタクリル酸グリシジル	1.5
イタコン酸	0.5
ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのサルフェートソーダ塩	4.0
水	49
触媒及び中和剤	1.5

## 実施例49及び比較例12(抗菌性不織布のテスト)

表18に示す処方による不織布用樹脂加工液組成物を泡立て装置(ホバート社製ホバートミキサー)にて約10倍(容量)に泡立てた後、200g/m<sup>2</sup>のポリエステル製のスパンボンド不織布に約100g/m<sup>2</sup>をナイフコートし、2本ロールにて含浸させた。その後120℃で乾燥し、145℃×5分間熱処理した。

り掛け、37℃で18時間培養した。菌液を生理食塩水にて洗い流し、この液について存在する大腸菌数及び黒こうじ菌数を測定した。結果を表20に示す。

表 20

試験布	大腸菌数(個/m <sup>2</sup> )	黒こうじ菌数(個/m <sup>2</sup> )
実施例44	0	0
” 45	0	3×10
” 46	0	5×10
” 47	0	7×10
比較例10	9×10 <sup>4</sup>	5×10 <sup>4</sup>
実施例48	0	0
比較例11	3×10 <sup>4</sup>	4×10 <sup>4</sup>
実施例49	0	0
比較例12	1×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>4</sup>

次に実施例44及び49で得た不織布の樹脂加工物についてカーボンアーキ型フェードオーメーター(スガ試験機社製)にて退色試験を50時間及び10

特開平1-311008 (23)

彩色差計CR-100型(D<sub>65</sub>光線使用)を用いて測定した。結果はCIE 1976によるL\* - a\* - b\*表色系での色差△E値で表わし、表21に示す。

表 21

試験布	色差△E	
	50時間後	100時間後
実施例44	0.5	1.4
実施例49	10.5	25.3

実施例50～55及び比較例13(皮革用塗装剤組成物の調製)

温度計、攪拌棒を付した4つロフラスコにイオン交換水95g、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル0.1gを添加し、窒素ガス置換をした後、40～45℃で過硫酸アンモニウム1%水溶液25gとメダ重亜硫酸ソーダー1%水溶液各25gと以下のモノマー混合物(d)～(d)を同時に3時間かけて滴下した。滴下終了後、45℃～50℃で30分攪拌を続け、その後25%アンモニア水でpHを6～8に調整し、樹脂分40%の水性エマルジョン樹脂(A)～

(d)を得た。

モノマー混合物(a)：

アクリル酸エチル	97.0g
アクリル酸	3.0g
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (HLB:17)	2.0g

モノマー混合物(b)：

アクリル酸ブチル	80.0g
アクリロニトリル	15.0g
アクリル酸	5.0g
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (HLB:17)	3.0g

モノマー混合物(c)：

アクリル酸ブチル	75.0g
アクリロニトリル	20.0g
アクリル酸	4.0g
N-メチロールアクリルアミド	1.0g
グリシジルメタアクリレート	1.0g
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (HLB:17)	2.0g

モノマー混合物(d)：

アクリル酸ブチル	51.0g
メチルメタアクリレート	44.0g
アクリル酸	2.0g
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (HLB:17)	2.0g

次いで、参考例1で得たサンプルNo.1～6の抗菌性ゼオライト150g、モノエチレングリコール30g、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル15g、イオン交換水105gをサンドグラインダーで3時間練肉し抗菌性ゼオライトの50%水性ペースト(I)～(VI)を得た。表21に示す处方により天然皮革用塗装剤組成物を調製し、下記の塗装条件で銀付き及び銀摺り牛革に塗装し、塗装された天然皮革を得た。但し実施例55は銀摺りガラス革の裏面のみにスプレー塗装した。

(実施例50～52の塗装条件)

銀付き牛皮革：衣料用、厚さ0.9mm

行程：スプレー塗装1回—乾燥50℃×3分間

3サイクル

1回当りの塗装量：120g/m<sup>2</sup>

(実施例53～55及び比較例13の塗装条件)

銀摺りガラス革：くつ用、厚さ1.2mm

行程：タイトコート……手ぬり1回—乾燥

50℃×3分間

裏面……スプレー塗装1回—乾燥

50℃×3分間

1回当りの塗装量：手ぬり 175g/m<sup>2</sup>スプレー 150g/m<sup>2</sup>

表 21

項 目	実 施 例						比較例 13	
	50	51	52	53	54	55		
塗装液組成物	LCC ブラックPA※	20	20	20	20	—	—	20
	エマルジョン樹脂(A)	10	—	—	—	25	10	—
	“ (B)	—	20	—	—	—	—	—
	“ (C)	30	20	—	10	—	30	40
	“ (D)	—	—	10	30	—	—	—
	水	40	40	90	40	45	110	40
方丈重量部	エチルセロソルブ	—	—	—	—	30	—	—
	ゼオライトの水性ベースト (I)	0.4	—	—	—	—	—	—
	“ (II)	—	0.1	—	—	—	—	—
	“ (III)	—	—	0.1	—	—	—	—
	“ (IV)	—	—	—	0.5	—	—	—
	“ (V)	—	—	—	—	1.0	—	—
	“ (VI)	—	—	—	—	—	0.4	—

※ LCC ブラックPA: 大日本インキ化学工業㈱製の水性加工顔料

工業㈱製アクリル樹脂エマルジョン)を入れ試験ドラムにて含浸させた。尚この時の浴pHは約4.5であった。30分間浴につけたのち、塩酸(1:10)でpH3.3に調整し、10分間おいたのち流水で5分間洗い、室温にて乾燥し、天然皮革を得た。比較例として染色、加脂ののち塩酸(1:10)でpH3.3に調整し10分間おいたのち、同様に洗い・乾燥を行い、天然皮革を得た。

実施例50～58及び比較例13～14で得た、天然皮革について大腸菌液( $10^5$ 個/ $mL$ )及び黒こうじ黴液( $10^5$ 個/ $mL$ )をふり掛け、37℃で18時間培養した。菌液を生理食塩水にて洗い流し、この液について存在する大腸菌数及び黒こうじ黴数を測定した。結果を表22に示す。

## 実施例56及び57(抗菌性皮革の製作)

LCC クリヤーL-3350(大日本インキ化学工業㈱製ニトロセルロースラッカー)120gに参考例1で得たサンプルNo.1の抗菌性ゼオライト30gを入れ、直径2mmのガラスピーブル150gを加えた後、ペイントコンディショナーで3時間練肉し、抗菌性ゼオライトの20%ベーストを得た。このベースト1gを、分散攪拌機を用いてLCC クリヤーL-3350 100g中に均一に分散させたのち、LCC シンナーL-20(同上社製混合シンナー)200gで希釈し、皮革用トップコート剤を得た。次いで実施例51および比較例13の塗装剤組成物を塗装した革の上に、このトップコート剤をスプレーで100g/ $m^2$ になる様に塗装し、塗装された天然皮革を得た。

## 実施例58及び比較例14(抗菌性皮革の製作)

北米産ステアーのウェットブルー(厚さ1.5～2.0mm)にクロム鞣剤で再鞣を施し、更に染色、加脂を行ったのち、ウェットブルー100gに対して40℃の水100g、参考例3の50%水性ベースト(1)1g及びLCC ベネテックス X-5(大日本インキ化学

表 22

試験皮革	大腸菌数(個)	黒こうじ黴数(個)
実施例50	0	0
“ 51	0	7 × 10
“ 52	0	3 × 10
“ 53	0	0
“ 54	0	0
“ 55	0	8 × 10
比較例13	8 × 10 <sup>4</sup>	4 × 10 <sup>4</sup>
実施例56	0	0
“ 57	0	2 × 10 <sup>2</sup>
“ 58	0	0
比較例14	6 × 10 <sup>4</sup>	5 × 10 <sup>4</sup>

次に、実施例50及び55で得た天然皮革についてカーボンアーチ型ロングライフレードオメーター(スガ試験機物製)にて耐光性試験を50時間及び100時間行い、試験前の塗装皮革との色差をミノルタ色彩色差計CR-100型(D<sub>65</sub>光線使用)を用いて測定した。結果はCIE 1976によるし\* - a\* -

b \* 表色系での色差△E値で表わし、表23に示す。

表 23

試験皮革	色 差 △E	
	50時間後	100時間後
実施例50	1.0	2.0
実施例55	21.8	41.7

実施例59～64及び比較例15（ウレタンレザー用樹脂液の調製）

下記に示す处方で樹脂分20%のウレタンレザー用樹脂溶液(A)～(D)を得た。

## (A) 一般無黄変型

クリスピオン3056※1)	100部
イソプロピルアルコール	15部
トルエン	15部
ジメチルホルムアミド	20部

## (B) 一般難黄変型

クリスピオン8166※2)	100部
ジメチルホルムアミド	25部
メチルエチルケトン	25部

## (C) 耐加水分解性無黄変型

クリスピオン1836P※3)	100部
ジメチルホルムアミド	50部

## (D) 高耐久性無黄変型

クリスピオンNY-331※4)	100部
イソプロピルアルコール	15部
トルエン	15部
ジメチルホルムアミド	20部

※1)～※4)：いずれも大日本インキ化学工業製  
ウレタン樹脂溶液

次いで参考例1で得たサンプルNo.1～6の抗菌性ゼオライト60gに塩酢ビ樹脂60g、シクロヘキサン180gをペイントシェーカーで3時間練肉し、抗菌性ゼオライトの20%油性ペースト(I)～(VI)を得た。表24に示す处方により、ウレタンレザー組成物を調製する。各々離形紙上に約150g塗装し、100℃で15分間乾燥して試験フィルムを得た。

表 24

項目	実 施 例						比較例
	59	60	61	62	63	64	
組成物	Instafine Black PV5338※5)	—	6.0	6	—	—	—
	Dilac Blue WT-1372※6)	—	—	—	9	9	—
処方	ウレタン樹脂溶液 (A)	98.0	—	—	—	85.0	98.0
	(B)	—	93.5	—	—	—	—
	(C)	—	—	92.0	—	—	—
	(D)	—	—	—	87.0	—	—
重量部	ゼオライトの分散ペースト (I)	2.0	—	—	—	—	—
	(II)	—	0.5	—	—	—	—
	(III)	—	—	2.0	—	—	—
	(IV)	—	—	—	4.0	—	—
	(V)	—	—	—	—	6.0	—
	(VI)	—	—	—	—	—	6.0

※5) Instafine Black PV-5338   ※6) Dilac Blue WT-1372

共に大日本インキ化学工業製の油性加工剤

## (抗菌力試験)

実施例59～64及び比較例15で得た試験フィルムについて大腸菌液( $10^3$ 個/ml)及び黒こうじ黴液( $10^3$ 個/ml)をそれぞれ15ml降りかけ、37℃で18時間培養した。菌液を生理食塩水にて洗い流し、この液について存在する大腸菌数及び黒こうじ黴数を測定した。結果を表25に示す。

表 25

	大腸菌数(個)	黒こうじ黴数
実施例59	0	0
～ 60	0	2 × 10
～ 61	0	5 × 10
～ 62	0	0
～ 63	0	0
～ 64	0	4 × 10
比較例15	5 × 10 <sup>4</sup>	2 × 10 <sup>4</sup>

特開平1-311008 (26)

## (耐光性試験)

実施例59および64で得た試料フィルムについてフェードオメーター（スガ試験機社製）にて退色試験を50時間および100時間行い、試験前のフィルムとの色差をミノルタ色彩色差計CR-100型(D<sub>65</sub>光線使用)を用いて測定した。結果はCIE 1976によるL\* - a\* - b\*表色系での色差△E値で表わし、表26に示す。

表 26

試験 レザー	色 差 △E	
	50時間後	100時間後
実施例59	0.7	1.5
実施例64	19.5	35.0

## 実施例65～70及び比較例16

水76.9g、ノイゲンEA-120（第一工業製薬製ポリオキシエチレンノニルフェニル系界面活性剤）2.7g、25%オロクン731（ローム&ハーネス製ポリカルボン酸塩系分散剤）水溶液4.4g、エチレ

ンガリコール17.7g、タイペークR-550（石原産業製酸化チタン）199.6gを配合し、分散攪拌機で1時間攪拌した。これに炭酸カルシウム199.6g、ベストサイドFX（大日本インキ化学工業製防腐剤）1.4g、セロサイズGP-4400（ユニオンカーバイド製増粘剤）水溶液174.2g、DISPERSE YELLOW SD-4002（大日本インキ化学工業製水性加工顔料）5g、ノブコNDH（サンノブコ製消泡剤）2.7g、ブチルカルビトールアセテート17.7g及びDICAL E-6210A（大日本インキ化学工業製アクリル系エマルジョン）348.1gを追加配合し、分散攪拌機で30分攪拌する。更に寒石（3厘／5厘=1/1）を1000g配合し、分散攪拌機で30分攪拌し、リシン塗料を調製した。このリシン塗料100gに参考例1のサンプルNo.1～6の抗菌性ゼオライトを各1g添加し、分散攪拌機で30分攪拌し、抗菌性ゼオライト含有水性塗料を得た。

この水性塗料に、腐敗起因菌として、 $1 \times 10^6$ 個/m<sup>2</sup>に希釈した枯草菌（Bacillus subtilis）、绿膿菌（Pseudomonas aeruginosa）の混合懸濁液を

1m<sup>2</sup>ずつ接種し、缶を密封し、37℃×18日間培養した後、寒天培地を用い、塗料の生菌数を測定した。結果を表27に示す。

また水性シーラーを塗装して乾燥したスレート板に上記の水性塗料を塗装し、室温で7日間乾燥した後、 $1 \times 10^6$ 個/m<sup>2</sup>に希釈したアスペルギルスニゲル（Aspergillus niger）、ペニシリウムフニクロスム（Penicillium funiculosum）の混合懸濁液を用い、JIS Z-2911に従い、塗膜の防黴試験を行った。結果を表27に示す。

更に、実施例65及び70で得た上記塗装後のスレート板についてロングライフ カーボンアーカフェードオメーター（スガ試験機社製）にて退色試験を200時間及び400時間行い、試験前の原塗装板との色差（△E）を色差計（日本電色工業社製）を用いて測定した。結果を表27に示す。

表 27

	抗菌性 (生菌数) (個/m <sup>2</sup> )	※ 防黴性	色差 (△E)	
			200 時間	400 時間
実施例65	0	-	0.7	1.2
～ 66	0	-	-	-
～ 67	0	-	-	-
～ 68	0	-	-	-
～ 69	0	-	-	-
～ 70	0	-	12.5	18.3
比較例16	$3 \times 10^6$	++	-	-

※) 防黴性 - : 黒なし + + : 全面黴発生